

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—22967

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 B 47/20  
C 09 D 11/00

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
6464—4H  
6770—4J

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月6日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 新規な銅フタロシアニン染料およびそれを含む水性インク

西宮市川東町9—11

⑯ 特 願 昭57—132347

⑰ 出 願 昭57(1982)7月28日

⑱ 発 明 者 川下英夫  
茨木市庄2丁目17—4

⑲ 発 明 者 川崎伸二郎

⑳ 発 明 者 池田卓雄

八幡市男山雄徳7番地

㉑ 出 願 人 田岡化学工業株式会社

大阪市淀川区西三国4丁目2番  
11号

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

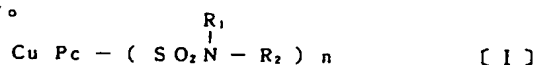
明 細 書

1. 発明の名称

新規な銅フタロシアニン染料およびそれを含む水性インク

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 [I] で表わされる銅フタロシアニン染料。



(式中 Cu Pc は銅フタロシアニン残基であり、  
R<sub>1</sub> は水素、C<sub>1</sub>~<sub>3</sub> のアルキル基または C<sub>1</sub>~<sub>3</sub> のヒドロキシアアルキル基であり、R<sub>2</sub> は C<sub>1</sub>~<sub>4</sub> のヒドロキシアアルキル基であり、n は 3~4 の数を表わす。)

(2) 一般式 [I] で表わされる銅フタロシアニン染料を含有することを特徴とする水性インク。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な銅フタロシアニン染料およびそれを含む水性インクに関し、特にインクジェット記録用として耐水性が極めて良好な水性インクを提供する。

インクジェット記録法は、いわゆるインクと称

される記録媒体液を記録ヘッドに設けられた吐出口から液滴として飛翔させて記録紙に付着させて記録を行うものであり、特定の定着処理を必要とせず、記録時における騒音の発生が少いという利点がある。

この様な記録法には、種々の方式が提案されている。例えばピエゾ振動子を有する記録ヘッドに記録信号を与え、該信号に応じて記録媒体液の液滴を発生させて記録するものや、記録媒体液を静電吸引し、発生した液滴を記録信号に応じて電界制御して記録を行うもの、連続振動発生法によって帯電液が制御された液滴を発生させ、該液滴を一樣の電界が印加された偏向電極間を飛翔させて記録を行うものなど多くの方式が知られている。

しかし、いずれの方式であってもこの種の記録装置の吐出オリフィスは微細な穴(一般に直径約50μm)であり、インク中の固型分による目詰りをおこしやすいものである。また、目詰りをおこさないまでも固型分の発生は均一な液滴の安定な飛翔等に影響し、吐出安定性、応答性、連続記録

性を低下させることがある。あるいは記録液媒体の構成成分が化学変化をおこすと、調合時に所望の値に調整された記録媒体液の物性値が適当な範囲から逸脱し、やはり吐出安定性、応答性あるいは連続記録性等に悪影響が出ることがある。

インクジェット記録に使用される記録媒体液は、通常水または有機溶媒に染料を溶解させたものである。しかし、有機溶媒を使用する場合、強い揮発性や悪臭のあるもの、人体に対し毒性のあるものは避けねばならないことから、水を主溶媒とするインクが一般的に好ましい。

このような事情からインクジェット記録に使用される色材は水に対して優れた溶解性を有する着色力の高い染料が望まれる。

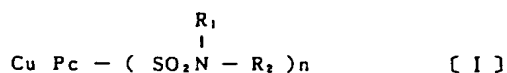
通常、インクの色相としてはイエロー、マゼンタ、シアンの三原色があり、場合によってはこれにブラックを加えた四原色の組合せで種々の色相を得ている。

従来、シアン色の色材としてはC.I.ダイレクトブルー86(C.I.74180)(下記式[II])や

ために非常に安定した溶解性を持ち、紙上に記録された後は水にぬれても溶け出さぬ耐水性が要求されるという相反する性質を具備しなければならぬ。本発明はこの点に鑑みてなされたものである。

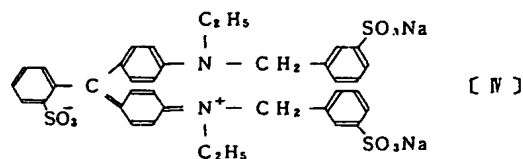
本発明者らはシアン色のインクジェット記録用の安定なインクを作るべく鋭意検討した結果、一般式[I]で示される染料を用いれば、保存安定性、吐出安定性、吐出応答性あるいは連続記録性が良好でしかも紙上に記録された後は優れた耐水性を示すシアン色のインクジェット記録用インクが得られることを見出した。

本発明は一般式[I]



(式中Cu Pcは銅フタロシアニン残基であり、R<sub>1</sub>は水素、C<sub>1</sub>~<sub>3</sub>のアルキル基またはC<sub>1</sub>~<sub>3</sub>のヒドロキシアルキル基、R<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>のヒドロキシアルキル基であり、nは3~4の数を表わす。)で示される新規な銅フタロシアニン染料とそれを含有するイ

C.I.アシッドブルー249(C.I.74220)(下記式[III])やC.I.アシッドブルー9(C.I.42090)(下記式[IV])などが知られている。



C.I.ダイレクトブルー86は水に対する溶解性が充分でないために、これに補助的に可溶化剤を添加して使用しているが、それでも完全に安定な水性インクを作ることが困難であった。C.I.アシッドブルー249はスルホン酸残基が多く、水に対する溶解性は改良されたが、逆にその溶解性のため記録後のインクの耐水性が悪いという欠点を生じた。C.I.アシッドブルー9も同様に溶解性は良いが、記録後のインクの耐水性が悪い。

以上のようにインクジェット記録用インクは紙上に記録されるまではオリフィスの目詰りを防ぐ

インクジェット記録用インクである。

一般式[I]に示される銅フタロシアニン染料は銅フタロシアニンを通常の方法で、例えばクロルスルホン酸と塩化チオニルを用いてクロルスルホン化し、ついでこれを置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>を有する特定アミンと縮合して得られる。

銅フタロシアニン残基をクロスル化する時、導入されるスルホニルクロライド基の数はクロスル化条件によって1~4と変り得るが、本発明の場合は3~4個導入される。スルホニルクロライド基は加水分解を受けやすく、加水分解されスルホン酸となり、スルホン酸のアルカリ金属塩またはアミン塩となる。これらの塩の混入が多いと記録画像の耐水性が悪くなるのでスルホニルクロライドの取扱いは特に注意が必要である。

本発明に用いる好ましいアミンとしては例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、2-アミノプロパノール、(N-ヒドロキシメチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル

プロパノール、N-メチルエタノールアミン等があげられる。

このようにして得られた一般式〔I〕に示される染料は水によく溶解して鮮明なシアン色を呈し、紙に濃い同色を示す。

本発明のインクジェット記録用インクは一般式〔I〕に示される染料を水に溶解して製造される。

このときの染料の含量はインク組成物に対して1～20重量%、好ましくは2～10重量%である。

また、本発明のインクには溶解助剤として多価アルコール類、そのエーテルもしくはエステルを添加してもよい。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルエーテルもしくはブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチルエーテルもしくはブチルエーテル、エチレングリコールまたはジエチレングリコールのノチル、エチルもしくはブチルエステル等があげられる。

ルホニルクロライドを分別し、5℃の水で中性になるまで洗う。こうして得られた銅フタロシアニンテトラスルホニルクロライドのペーストを水500gと氷300gの混合物に攪拌分散し、次にモノエタノールアミン30gを加え、その後炭酸ナトリウム水溶液を加えpHを8～9に調整し、10時間攪拌する。次に温度を1時間で50℃になるように昇温し、炭酸ナトリウム水溶液を加えてpH 8～9に保ち、pHが低下しなくなった時点で生成物を分別し、水洗、乾燥させた。青黒色粉末(染料(1)とする)100gを得た。

#### 実施例2～8(染料(2)～(8)の合成)

実施例1と同様にして、モノエタノールアミンの代わりに、ジエタノールアミン60g、プロパノールアミン35g、ジプロパノールアミン70g、2-アミノプロパノール35g、(N-ヒドロキシノチル)エタノールアミン37g、2-アミノ-2-メチルプロパノール40g、N-メチルエタノールアミン35gを用いて染料(2)～(8)を得た。

これらの溶解助剤はインク組成物に対して0～20重量%、好ましくは1～15重量%である。

本発明のインクにはその他固着剤、防腐剤、金属の腐食防止剤等を適宜添加することができる。

このようにして得た本発明のシアン色のインクジェット記録用インクは極めて安定で結晶の析出がなく従ってオリフィスが目詰りすることもなく、吐出安定性、応答性、あるいは連続記録性が良好であり、しかも紙上に記録された後はその耐水性が非常に改良された。

次に本発明の新規染料の合成法について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1(染料(1)の合成)

銅フタロシアニン58gをクロルスルホン酸210gに攪拌しながら徐々に加え混合し、その後130～140℃に加熱し3時間攪拌する。次いで混合物を90℃まで冷却し、塩化チオニル100gを滴下し90℃にて3時間攪拌し、その後20℃まで冷却し、氷1000gと水300gの混合物に注ぎ、沈殿した銅フタロシアニンテトラス

染料(1)～(8)の元素分析値、最大吸収波長(水溶液)を表1に示す。染料(1)の可視部吸収波形を図1に、赤外吸収波形を図2に示す。

表 - 1

染料名	式 ( I ) に お け る		元 素 分 析			上段 下段 即 倫 値 ( % ) 分 析 値		( 水 溶 液 ) $\lambda_{max}$
	- R <sub>1</sub>	- R <sub>2</sub>	C	H	N	S	Cu	
( 1 )	- H	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	44.96	3.37	15.73	11.99	5.95	670
			45.10	3.40	15.70	11.80	5.91	
( 2 )	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.62	3.56	13.59	10.36	5.14	670
			46.53	3.62	13.55	10.12	5.00	
( 3 )	- H	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.99	3.91	14.95	11.39	5.65	670
			47.02	3.83	15.02	11.15	5.56	
( 4 )	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	52.03	5.26	13.00	9.91	4.91	670
			51.83	5.21	12.91	9.88	4.90	
( 5 )	- H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ - \text{CH} \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	46.99	3.91	14.95	11.39	5.65	672
			46.97	3.84	14.90	11.23	5.70	
( 6 )	- CH <sub>2</sub> OH	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	44.46	3.70	14.10	10.77	5.35	672
			44.23	3.73	14.30	10.60	5.30	
( 7 )	- H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	48.83	4.40	14.24	10.85	5.38	672
			48.35	4.35	14.00	10.51	5.41	
( 8 )	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	46.99	3.91	14.95	11.39	5.65	672
			46.81	3.90	14.78	11.12	5.60	

元素分析の理論値は  $n = 4$  の時の値を示す

次に本発明のインクジェット記録用インクの実施例について詳しく説明する。

実施例 9 ~ 12 , 比較例 1 ~ 2

表 2 に示される各組成物を個別に容器の中で充分混合溶解し、孔径 1  $\mu$  のテフロンフィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプを用いて脱気処理してインクとした。得られた 6 種類のインクを用いて、ピエゾ振動子によってインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッド（吐出オリフィス径 50  $\mu$ m、ピエゾ振動子駆動電圧 60 V、周波数 4 KHz）を有する記録装置により、夫々下記の (イ) ~ (ニ) のテストを行いその結果を表 2 に示した。実施例 9 ~ 12 ではいずれも良好な結果を得たが比較例では問題を生じた。

(イ) インクの長期保存性；インクをガラス容器に密閉し、-30℃と 60℃で 6 ヶ月間保存したのちでも実施例 9 ~ 12 のインクは不溶分の析出は認められず、液の物性や色調にも変化がなかった。比較例 1 のインクは沈殿を生じた。

(ロ) 吐出安定性；室温、5℃、40℃の雰囲気中でそれぞれ 24 時間の連続吐出を行ったが、実施例 9 ~ 12 のインクはいずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行えた。比較例 1 のインクは 5℃1 時間でオリフィスの目詰りを生じた。

(ハ) 吐出応答性；2 秒毎の間欠吐出と 2 ヶ月間放置後の吐出について調べたが、実施例 9 ~ 12 のインクはいずれの場合もオリフィスの目詰りがなく安定で均一に記録された。比較例のインクはオリフィスの目詰りを生じた。

(ニ) 記録画像の品質；実施例 9 ~ 12 のインクを用いて記録された画像は濃度が高く鮮明であった。また、水中に 1 分間浸した場合、画像のにじみはきわめてわずかであった。比較例 2 のインクを用いた画像は水中で流出し判読が困難であった。

表-2

	インク組成（重量部）					判定結果				○：良 ×：悪	
	染料	交換水	イオン	ジエチレン グリコール	ジエチレングリ コールモノメチ ルエーテル	長期 保存性	吐出 安定性	吐出 応答性	画像 安定性		
実施例											
9	(1)	5	80	10	5	○	○	○	○		
10	(2)	5	80	10	5	○	○	○	○		
11	(3)	5	80	10	5	○	○	○	○		
12	(4)	5	80	10	5	○	○	○	○		
比較例											
1	(a)	5	80	10	5	×	×	×	×		
2	(b)	5	80	10	5	×	○	○	×		

染料 (a): 銅フタロシアニンジスホルホン酸ナトリウム  
染料 (b): 銅フタロシアニンテトラスホルホン酸ナトリウム

## 実施例 13 ~ 16

実施例 9 と同様にして染料 (1) の代りに染料 (5)、(6)、(7)、(8) を用いて実施例 13、14、15、16 のインクを調製し、実施例 9 と同様に (イ) ~ (ニ) の検討を行なった。全ての検討実験において優れた結果を得た。

## 4. 簡単な図の説明

図 1 は染料 (1) の可視部吸収波形 (20 mg/2 水)

図 2 は染料 (1) の赤外吸収波形を示す。

特許出願人 田岡化学工業株式会社

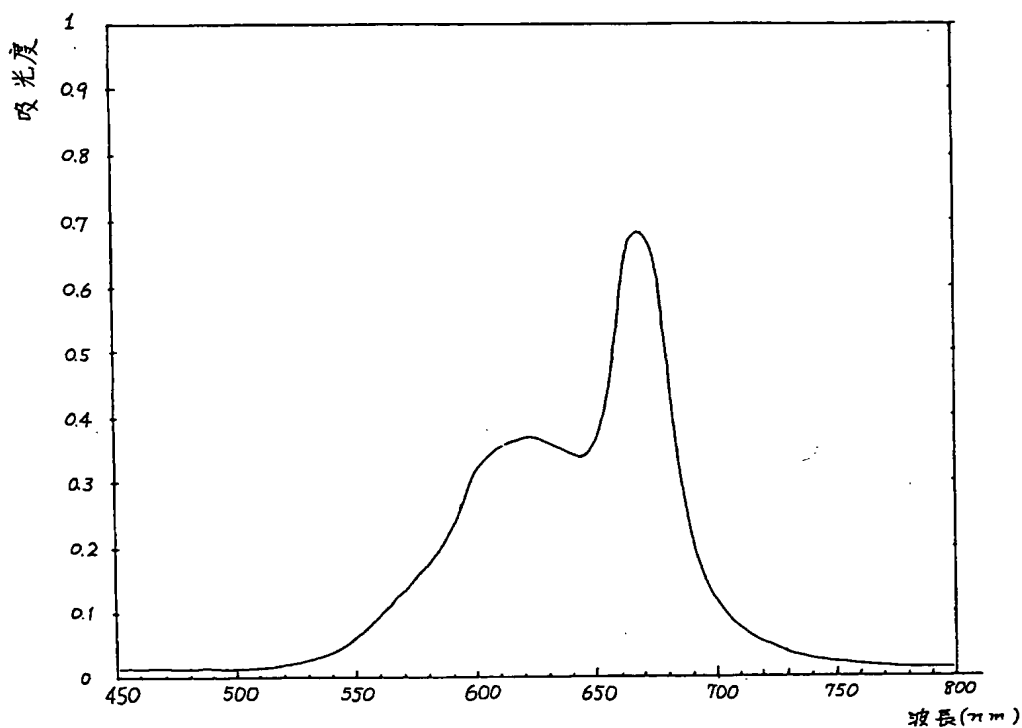


図 1

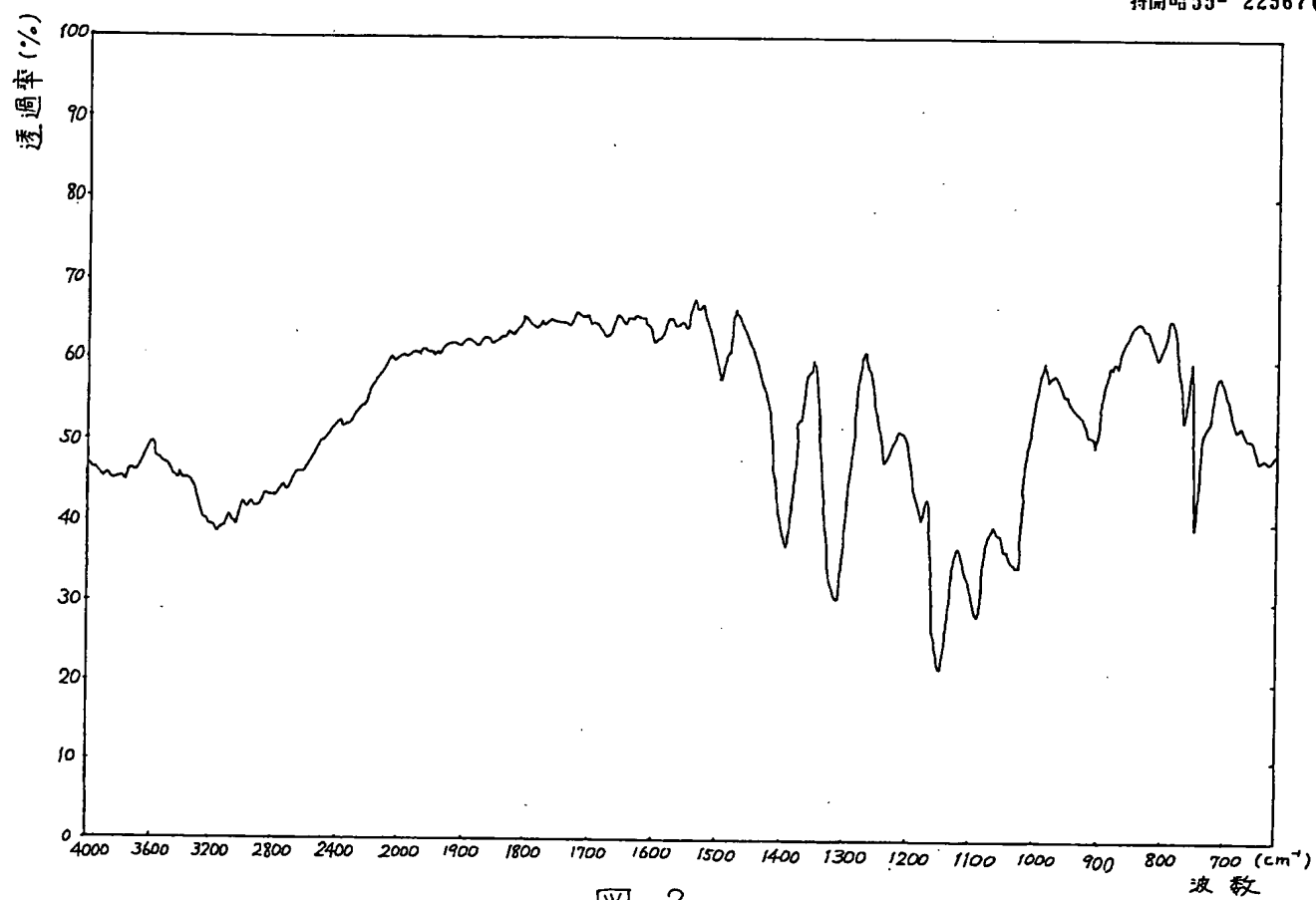


図 2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-022967

(43)Date of publication of application : 06.02.1984

(51)Int.Cl.

C09B 47/20  
C09D 11/00

(21)Application number : 57-132347

(71)Applicant : TAOKA CHEM CO LTD  
SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.07.1982

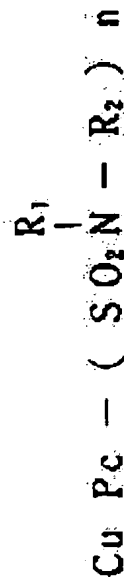
(72)Inventor : KAWASHITA HIDEO  
KAWASAKI SHINJIRO  
IKEDA TAKUO

(54) NOVEL COPPER PHTHALOCYANINE DYE AND AQUEOUS INK CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A dye of formula (CuPc is copper phthalocyanine residue, R<sub>1</sub> is H, 1W3C alkyl or 1W3C hydroxyalkyl; R<sub>2</sub> is 1W4C hydroxyalkyl; n is 3W4).

USE: For aqueous ink for ink jet recording, giving high water resistance.

PROCESS: Copper phthalocyanine is chlorosulfonated, using, for example, chlorosulfonic acid and thionyl chloride, followed by condensation with an amine having substituents R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]